

## 明細書

### コーティング組成物、およびそれを用いて製造した低誘電シリカ質材料 技術分野

[0001] 本発明は、コーティング組成物に関するものである。さらに、本発明はそれを用いた低誘電シリカ質材料の製造法、およびそれを用いて製造された低誘電シリカ質材料に関するものである。さらに、本発明は、そのようにして製造された低誘電シリカ質材料を具備してなる半導体装置にもに関するものである。

### 背景技術

[0002] 昨今、半導体装置における集積回路のさらなる高速化および高集積化の必要性が高まっている。それに応じて、半導体装置における内部配線の微細化および多層化をより効率的に実現するための多層配線工程技術の開発をも要求されている。このような技術は、例えばスパッタリフロー法またはCVD法により溝内部にCu等の配線材料を埋め込み、さらにCMP(Chmeical Mechanical Polishing)法等により溝外に堆積した配線材料を除去することにより溝配線を形成するものがあげられる。このような溝配線技術の進歩により、半導体装置は、内部配線の微細化が可能になると共に、CMP法による表面平坦化と相まってさらなる多層化が可能となる。

[0003] このような集積回路の高集積化により、配線間に存在する層間絶縁膜に対して、一層の低誘電率化が要求され、CMP法による配線材料の除去工程に耐えうる機械的強度が要求され、さらにCMP法に用いられる薬剤のほか、ウェットストリッピングによるフォトレジスト除去をする場合においてはその薬剤、アッシングによるフォトレジスト除去をする場合においてはアッシング後の残渣を除去するための薬剤等、各種薬品に対する耐薬品性をも要求されている。

[0004] このように、半導体に用いられる層間絶縁膜(IMD)や金属膜下絶縁膜(PMD)のような電子材料には、さらなる低誘電率化、機械的強度の強化、耐薬品性の向上など、品質の向上が求められている。このような要請に対応すべく、絶縁材料に対して各種の検討がなされている。

[0005] その中で、各種のシリカ質材料を用いることも検討されてきたが、シリカ質材料は一

般に吸湿性を有しているため、周囲の環境によっては時間とともに比誘電率が上昇してしまうという問題があった。

[0006] このような比誘電率の経時上昇を防止する方法として、ポリ有機シラザンの焼成により得られる有機シリカ質膜が考えられる。このようにして得られた有機シリカ質膜は、シリカのケイ素原子に有機基が結合している構造を有しているため、膜自身の撥水性が高く、吸湿による比誘電率の経時上昇が抑えられているとともに、半導体用の絶縁膜として要求される耐熱性、耐環境性を具備したシリカ質膜を得ることができる。

特許文献1:特開2002-75982号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 上記したようなシリカ質材料に対する要求に応えるべく、いくつかの方法が検討されている。例えば、本発明者らは、ポリアルキルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含んでなる組成物の膜を焼成することにより、高強度の多孔質シリカ質膜が得られることを見出した(特許文献1)。この特許文献1に記載された多孔質シリカ質膜は、吸湿による比誘電率の経時上昇が抑えられるという効果を奏するものである。しかしながら、本発明者らのさらなる検討の結果、その多孔質シリカ質膜は、比誘電率が2.2程度の場合には弾性率が3GPa以下に留まるのが一般的であり、膜強度の点で改良の余地があることがわかった。

[0008] また、この特許文献1に記載された方法では、ポリアルキルシラザンを誘電率の低い膜に転換させ、膜質の良好なシリカ質膜を有利に製造するために製造過程において「加湿工程」が不可欠であった。この加湿工程は、ポリシラザン膜を基板上に塗布した後、乾燥雰囲気中で加熱焼成する前に、大気雰囲気中で長時間、例えば24時間、もしくは加湿雰囲気下で、例えば50°C 80%RHで30分間、処理するものである。この加湿工程における処理は、アルキルシラザンからアルキルシラノールへの転換を促進させる処理であり、従来の方法において、この加湿工程を省略すると良質な多孔質シリカ質膜を得ることが困難である。しかし、この加湿工程の追加は、製造の効率を落とし、また加湿装置の追加のための設備投資も必要になるため、この加湿工程を必要としない良質なシリカ質膜が得られる方法の開発が望まれていた。

[0009] また、特許文献1の方法に限らず、一般的なシリカ質膜の製造では、塗膜を高温処理することでシリカ質膜を形成させる。この高温処理は、従来400°C以上で行うことが一般的であった。例えば、銅を配線金属として使用する場合、銅の電気的安定性を確保するためには、成膜時の高温処理量(サーマルバジエット)を従来よりも小さくすることが好ましい。また、アルミニウムを配線材料とする場合には、従来、400°C1時間程度のサーマルバジエットが許容範囲であったが、昨今ではこの温度を375°C、場合によっては350°Cに下げることが望まれている。

[0010] 一方、シリカ質膜を層間絶縁膜に用いて多層配線構造を形成させると、シリカ質膜に多数の微細孔を形成させることで、低密度化および低誘電率化が実現できることがわかっている。しかし、シリカ質膜に形成される孔の孔径がより小さいこと、および孔径が揃っていることが重要である。すなわち、多層配線構造を形成させる際に使用されるエッティングガスや剥離液等に多孔質絶縁膜が曝されると、大きな孔にガスや剥離液が入り込み、侵食することがあるためである。また、多孔質膜上に金属配線やその他の薄膜形成を行う際にかかる応力や熱が引き金となって、孔が拡大され、さらにはその部位がリークペースとなり、多孔質膜が絶縁膜として機能しない場合もある。このような観点から、多孔質膜の孔の孔径は2nm以下であることが望ましいことがわかっている。しかし、従来の方法では、2nm以下の、孔径が揃った孔を有する多孔質膜を形成させることは困難であった。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、ポリアルキルシラザン化合物、アセトキシシラン化合物、および有機溶媒を含んでなること、を特徴とするコーティング組成物に関するものである。

[0012] また、本発明のシリカ質材料は、前記コーティング組成物を、基板上に塗布し、または溝に充填し、さらに焼成することにより形成されたこと、を特徴とするものである。

[0013] また、本発明による半導体装置は、前記のシリカ質材料を層間絶縁膜として含むことを特徴とするものである。

[0014] さらに本発明によるシリカ質材料の製造法は、前記のコーティング組成物を350°C以下の温度で、1—60分間加熱することを特徴とするものである。

### 発明の効果

[0015] 本発明は、上記したような従来のシリカ質材料の製造において問題であった点を解決し、ダマシン法をはじめとする最新の高集積化プロセスに耐えうる優れた機械的強度を備え、低い誘電率を示し、各種の薬剤に対する耐薬品性を兼ね備えたシリカ質材料を簡便に製造することができるコーティング組成物を提供するものである。

[0016] さらには、本発明はシラザン化合物を用いてシリカ質膜を形成させるときに必要であった加温工程を省略することを可能とし、製造工程の簡略化を達成し得るものである。

[0017] さらには、本発明は従来のシリカ質膜の製造法に比べて、焼成温度を低くすることができまするものであり、これによって、サーマルバジェットを小さくすることができて、電子材料中の金属配線の安定性を向上させることができるとともに、エネルギー消費量を抑えて製造コストの低減を図ることもできるものである。

[0018] また、本発明によるコーティング組成物において多孔質化材を用いた場合には、非常に低い誘電率を安定的に得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

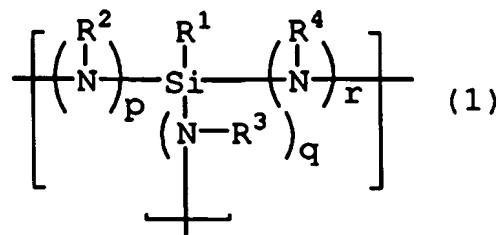
[0019] [図1]参考例2の、ポリメチルシラザンのみを用いたシリカ質膜のIRスペクトル。  
[図2]参考例2の、ポリメチルシラザンのみを用いたシリカ質膜のIRスペクトルの拡大図。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### [0020] ポリアルキルシラザン化合物

本発明におけるポリアルキルシラザン化合物は、アルキル置換されたシラザン結合を有するものである。その構造は限定されるものではないが、好ましいポリアルキルシラザン化合物は、好ましくは下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含むものである。

[化1]



[0021] 上記式中、 $\text{R}^1$ は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表すが、化合物全体のすべての $\text{R}^1$ が同時に水素であることはなく、

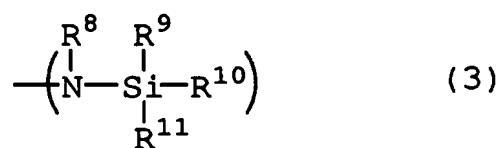
$\text{R}^2$ ～ $\text{R}^4$ は、各々独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表すが、 $\text{R}^2$ ～ $\text{R}^4$ のすべてが同時に水素であることはなく、

$\text{p}$ 、 $\text{q}$ 、および $\text{r}$ は、それぞれ0または1であり、 $0 \leq \text{p} + \text{q} + \text{r} \leq 3$ である。

[0022] ここで、一般式(1)において $\text{R}^1$ がメチル基であり、 $\text{R}^2$ ～ $\text{R}^4$ が存在する場合には、それらがすべて水素であることが好ましい。

[0023] また、本発明におけるポリアルキルシラザン化合物は、下記(2)または(3)のいずれか、またはその両方を構造中に含むことができる。

[化2]



[0024] 上記式中、 $\text{R}^5$ ～ $\text{R}^{11}$ は、各々独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表すが、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ が同時に水素であることはなく、 $\text{R}^9$ ～ $\text{R}^{11}$ のすべてが同時に水素であることはない。

[0025] ここで、一般式(2)において、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ のいずれかが水素原子であり、残りがメチル基であり、 $\text{R}^7$ が水素原子であることが好ましいさらに一般式(3)において、 $\text{R}^8$ が水素原子であり、 $\text{R}^9$ ～ $\text{R}^{11}$ のすべてがメチル基であることが好ましい。

[0026] 本発明においては、上記一般式(1)と、(2)または(3)のいずれか、あるいは(1)ー(3)の全ての単位を含むポリアルキルシラザン化合物が、コーティング組成物の保存時のゲル化を防止することができる点で特に有用である。その場合、一般式(1)で表される繰返し単位の数が一般式(1)から(3)で表される単位の総数の50モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。一般式(1)の繰り返し単位が、一般式(1)ー(3)の繰り返し単位の総数に対して50%以上であると、成膜時にハジキや塗布ムラなどの問題が生じにくくなるためである。

[0027] 本発明によるポリシラザン化合物は、コーティング組成物の塗布性、特にスピンドルコーティング法により塗布をする際の塗布性、をよくするために、数平均分子量が100以上であることが好ましい。また、本発明によるポリシラザン化合物は、架橋基の数を適当にして、組成物のゲル化を抑制するために数平均分子量が50,000以下であることが好ましい。本発明において、特に好ましいポリアルキルシラザン化合物は、上記一般式(1)の繰り返し単位、および上記一般式(2)または(3)のうちの少なくとも1種の単位を含んでなるものである。また、本発明においてポリアルキルシラザン化合物の、数平均分子量は100ー50,000であることが好ましく、1,000ー20,000であることがより好ましい。

[0028] これらのポリアルキルシラザンは、当業者に自明の通常のポリシラザンを合成する際のアノモリシスにおいて、一般式(1)の繰返し単位を含むポリアルキルシラザンの場合にはアルキルトリクロロシラン( $R^1SiCl_3$ )を、一般式(2)の繰返し単位を含むポリアルキルシラザンの場合にはジアルキルジクロロシラン( $R^5R^6SiCl_2$ )を、一般式(3)の単位を含むポリアルキルシラザンの場合にはトリアルキルクロロシラン( $R^9R^{10}R^{11}SiCl$ )を、そしてこれら両方の繰返し単位を含むポリアルキルシラザンの場合にはこれらの混合物を出発原料とすることにより得られる。それらのクロロシラン類の混合比が各単位の存在比を決める。

[0029] アセトキシシラン化合物  
本発明によるコーティング組成物は、アセトキシシラン化合物を含んでなる。このアセトキシシラン化合物は、ケイ素原子にアセトキシ基が1ー4個結合したものであり、ア

セトキシ基が3個以下結合している場合は、ケイ素にアルキル基、アルコキシ基などの置換基が結合したものであってもよい。必要に応じて、その他の置換基で置換されてもよい。

[0030] 本発明において、アセトキシシラン化合物は、焼成の際に比較的低温、例えば200°C程度、で熱分解し、生成するアセトキシ基が前記のポリアルキルシラザン化合物が硬化してシリカ質膜になるときの反応を促進させる、触媒のような作用をするものと考えられる。このため硬化させる際の焼成温度を低くすることができ、さらに多孔質膜における微細孔の孔径を小さくすることができるものと考えられる。さらには、このアセトキシシラン化合物のケイ素を含む分解物自体が薄膜中に残存し、硬化の際に形成される架橋構造を強化し、膜強度を増大させるものと考えられる。このとき、アセトキシシラン化合物として、ケイ素にアルキル基が結合したもの用いると、そのアルキル基が最終的な多孔質膜に残存する傾向があり、その結果、膜強度が低下する傾向があるので、目的とするシリカ質材料の用途に応じて、アセトキシシラン化合物を適切に選ぶべきである。

[0031] 従来、ポリアルキルシラザン化合物を用いてシリカ質材料を形成させようとする場合には、前記したとおり、加湿工程が必須であった。この加湿工程は、ポリアルキルシラザンの一部をシラノール体に転換させることが目的であったが、本発明においてはアセトキシシラン化合物の存在によって、加湿工程がなくてもポリアルキルシラザンがシラノール体に短時間で転換される。このため、本願発明によるコーティング組成物を用いた場合、シリカ質材料を形成させるのに加湿工程が必須ではなくなる。さらには、後述する多孔質化材を用いる場合には、多孔質化材とマトリックスとのミクロな相分離状態を短時間で実現することができる。

[0032] 従来の方法においては、ポリアルキルシラザンに対する加湿を過剰に行うとシラノール体が過剰になつたり、長時間にわたる加湿を行つた場合にはマトリックスとなるアルキルシラノール体の流動性のために多孔質化材との相分離が過剰に進んでマクロ相分離を引き起こし、多孔質化材の昇華により形成される孔の孔径が大きくなるという問題があつた。これに対して、本発明においては、短時間で最適なミクロ相分離状態を実現できるばかりか、生成するアルキルシラノール体が長時間放置しても多孔質

化材との過剰な相分離(マクロ相分離)を起こしにくいという特徴を有する。これは、アセトキシシラン化合物に由来するシリカ成分がアルキルシラノール体の流動性を阻害し、マクロ相分離を抑制するためと考えられる。

[0033] また、従来の方法において、アルキルシラザン化合物と多孔質化材とを組み合わせてシリカ質材料を形成させようとした場合、アルキルシラノール体の加熱により脱水反応によってのみシリカ成分が形成されるが、アルキルシラノールの流動性を制御するのに十分なシリカ成分を形成させるためには280°C以上の高温で加熱(プリベーク)する必要があった。このとき、多孔質化材が焼失してしまうと、その後にアルキルシラノール体が流入し、孔が形成されないので、その温度で焼失しない耐熱性を有する多孔質化材が必須となり、多孔質化材が限定されてしまうという問題もあった。これに対して、本発明においては、アセトキシシラン化合物の分解温度(190°C付近)では、すでにマトリックスと多孔質化材とのミクロ相分離がほぼ完了し、その後の高温プロセスで多孔質化材を昇華させる過程においてもそのミクロ相分離状態が維持される。従って、比較的低温で昇華する多孔質化材を用いることができ、従来用いられていた多孔質化材よりも低い分子量のものを用いることができる。

[0034] このようなアセトキシシラン化合物の好ましい具体例としては、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシラン、エチルトリアセトキシラン、エトキシトリアセトキシラン、イソプロポキシトリアセトキシラン、n-ブトキシトリアセトキシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン、ジイソプロピルジアセトキシシラン、ジn-ブチルジアセトキシシラン、ジメトキシジアセトキシシラン、ジエトキシアセトキシシラン、ジイソプロポキシジアセトキシシラン、ジn-ブトキシジアセトキシシラン等が挙げられる。

[0035] 有機溶媒

本発明によるコーティング組成物は、前記のポリアルキルシラザン化合物およびアセトキシシラン化合物、さらに必要に応じて後述するその他の添加物、を有機溶媒中に溶解または分散させたものである。このとき、有機溶媒としては、活性水素を有しない不活性有機溶媒を用いることが好ましい。このような有機溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒;シクロヘキサン、シクロヘキセン、デカヒドロ

ナフタレン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、p-メンチン、ジペンテン(リモネン)等の脂環族炭化水素系溶媒;ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系系溶媒;メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒;プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒等が挙げられる。

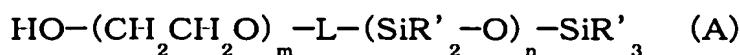
[0036] 多孔質化材

本発明によるコーティング組成物は、硬化後に得られるシリカ質材料に形成される微細孔をより多く、またはより小さく均一にするために、多孔質化材を含むことができる。このような多孔質化材を用いることで、本発明によるコーティング組成物を用いて形成させたシリカ質材料の誘電率をさらに低くすることができる。このような多孔質化材としては、ポリアルキレンオキサイド類、アクリルポリマー類、またはメタクリルポリマー類を用いることができるが、(イ)シロキシ基含有ポリエチレンオキサイド化合物、またはそれをモノマー単位として含む共重合体、および(ロ)アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの単独重合体および共重合体であって、その側基の一部にカルボキシル基、水酸基、またはシロキシ基を含むものが好ましい。これらのうち、カルボキシル基または水酸基を含むアクリル酸エステルまたはメタクリル酸の重合体はこれらの基を介して多孔質化材が前記のポリアルキルシラザン化合物と結合し、多孔質化材の分離が制限され、その結果マクロ相分離を起こさずにミクロ相分離に留まる組成物が得られる。また、シロキシ基を含むアクリル酸エステルまたはメタクリル酸の重合体は、加熱によって昇華する際に、その一部であるシロキシ基がマトリックスであるポリアルキルシラザンの焼成膜中に残存し、より強度の高いシリカ質材料を生成させる効果を奏する。

[0037] 本発明において特に好ましい多孔質化材は、シロキシ基含有ポリエチレンオキサイド化合物、またはそれをモノマー単位として含む共重合体である。これは、ポリエチレンオキサイドを含む化合物であって、さらにその構造中にシロキシ基(Si—O結合)を含む基を有するものをいう。シロキシ基含有基としては、具体的にはトリメチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基、メチルヒドロシロキシ基、ジメチルシロキシ基、フェニルメチルシロキシ基、ジフェニルシロキシ基、メチルビニルシロキシ基、フェニルビニルシロキシ基、2-(トリメトキシシリル)エチル(メタ)アクリル基、 $\gamma$ -(トリメトキシシリ

ル)プロピル(メタ)アクリル基、2-(トリメチルシロキシ)エチル(メタ)アクリル基、 $\gamma$ -(トリメチルシロキシ)プロピル(メタ)アクリル基、トリメチルシロキシメタクリル基、トリメチルシリルオキシシロキサニル基等が挙げられる。ここで、(メタ)アクリル基とは、アクリル基またはメタクリル基のいずれかを示すものである。

[0038] このようなシロキシ基含有ポリエチレンオキサイド化合物の一例を一般式として示すと以下の通りである。



ここで、R'は水素、アルキル基、アルコキシ基等の任意の置換基であり、一分子中のR'は複数種が混合していてもよい。また、R'が重合可能な基であり、ほかのモノマー単位と重合することもできる。

Lは連結基であり、例えば単結合、アルキレン基等である。

mおよびnは重合度を表す数である。

[0039] 本発明に用いられるシロキシ基含有ポリエチレンオキサイド化合物の分子量は特に限定されないが、100～10,000であることが好ましく、350～1,000であることがより好ましい。

[0040] このようなシロキシ基含有ポリエチレンオキサイド化合物において、ポリエチレンオキサイドの構造は特に限定されないが、粘度を適切に保つという観点から、分子の重量に対するエチレンオキシ部分の重量が30～90%であることが好ましく、またポリシロキシ構造におけるシロキシ基部分の重量が10～40%であることが好ましい。

[0041] このようなシロキシ基含有ポリエチレンオキサイド化合物として、好ましい具体例は、 $\alpha$ -[3-[1,1,3,3-テトラメチル-1-[(トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサニル]プロピル]- $\omega$ -ヒドロキシポリ(オキシ-2,3-エタネジル)、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピルポリジメチルシリコーン、Gelest社(米国ペンシルバニア州)製MCR-C13等が挙げられる。

[0042] また、(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体および共重合体からなる群より選ばれ、その側基の一部にカルボキシル基または水酸基を含むものも本発明における多孔質化材として用いることができる。このような多孔質化材としては、アクリル酸エステルの単独重合体、例えば、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル；メタクリル酸エス

テルの単独重合体、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル；アクリル酸エステルの共重合体、例えば、ポリ(アクリル酸メチルーコーアクリル酸エチル)；メタクリル酸エステルの共重合体、例えば、ポリ(メタクリル酸メチルーコーエタクリル酸エチル)；アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとの共重合体、例えば、ポリ(アクリル酸メチルーコーエタクリル酸エチル)、等が挙げられる。

- [0043] 多孔質化材が共重合体である場合、そのモノマー配列に制限はなく、ランダムコポリマー、ロックコポリマーその他の任意の配列を使用することができる。
- [0044] (メタ)アクリル酸エステルの単独重合体および共重合体を構成するモノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル等が挙げられるが、これらに限定はされない。特に、メタクリル酸メチルとメタクリル酸n-ブチルおよびアクリル酸n-ブチルとアクリル酸i-ブチルは、ポリアクリルシラザンとの相溶性の観点からより好ましい。
- [0045] 本発明において、多孔質化材として用いることのできる(メタ)アクリル酸エステル重合体は、重合体構造の少なくとも一種に含まれる側基の少なくとも一部にカルボキシル基および／または水酸基が含まれる。このカルボキシル基および／または水酸基は当該重合体を構成するモノマーに予め含有させておくことができる。カルボキシル基または水酸基を含有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート等が挙げられるが、これらに限定はされない。特に、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレートは、ポリアクリルシラザン化合物との反応が容易であるという観点から好ましい。
- [0046] 別法として、カルボキシル基および／または水酸基を、単独重合体または共重合体の側鎖に後から導入することもできる。例えば、ポリメタクリル酸エステルを少なくとも部分的に加水分解することにより、側鎖にカルボキシル基を導入することもできる。
- [0047] 重合体成分が2種以上存在する場合には、それらの少なくとも一種がカルボキシル基および／または水酸基を含有していればよい。したがって、重合体成分として、カルボキシル基も水酸基も一切含まないもの、例えば、ポリアクリル酸エステルと、カル

ボキシル基および／または水酸基を含むもの、例えば、ポリ(メタクリル酸エステルコ-メタクリル酸)との混合物を使用してもよい。

[0048] 多孔質化材として用いることのできる、(メタ)アクリル酸エステル重合体に含まれるカルボキシル基および水酸基は、前記のポリアルキルシラザン化合物と架橋結合を形成する。この架橋反応は、最終的な膜の強度や構造に影響するので、カルボキシル基および水酸基の量は重要である。カルボキシル基および水酸基の量は、十分な架橋構造を得るために、重合体成分を構成する全モノマー数に対して0.01モル%以上であることが好ましく0.1モル%以上であることがより好ましい。また、過度の架橋によるゲル化を防止するために50モル%以下であることが好ましく、30モル%以下であることがより好ましい。

[0049] 多孔質化材として(メタ)アクリル酸エステル重合体を用いる場合、その重合体が適当な温度で昇華、分解、または蒸発して多孔質膜を形成するように、重合体の分子量が1,000以上であることが好ましく、10,000以上であることがより好ましい。一方、ボイドの発生、およびそれによる膜強度の低下を防ぐという観点から、重合体の分子量は800,000以下であることが好ましく、200,000以下であることがより好ましい。

[0050] 本発明において、メタクリル酸の構造異性体であるクロトン酸およびイソクロトン酸は、メタクリル酸の均等物であると認識される。したがって、上記したメタクリル酸およびそのエステルに対応するクロトン酸およびイソクロトン酸並びにそれらのエステルを使用する態様も、本発明の範囲に包含される。

[0051] その他の添加物

本発明によるコーティング組成物は、必要に応じてその他の添加剤成分を含有することもできる。そのような成分として、例えば粘度調整剤、架橋促進剤等が挙げられる。また、半導体装置に用いられたときにナトリウムのゲッタリング効果などを目的に、リン化合物、例えばトリス(トリメチルシリル)fosfate等、を含有することもできる。

[0052] コーティング組成物

本発明によるコーティング組成物は、前記のポリアルキルシラザン化合物、アセトキシシラン化合物、および必要に応じて前記した多孔質化材またはその他の添加物を

前記の有機溶媒に溶解または分散させ、配合成分を反応させてコーティング組成物とする。ここで、有機溶媒に対して各成分を溶解させる順番は特に限定されないが、有機溶媒にアルキルシラザン化合物とアセトキシシラン化合物とを混合し、攪拌しながら加熱し、必要に応じて冷却した後、多孔質化材を攪拌混合することが好ましい。アルキルシラザン化合物またはアセトキシシラン化合物を有機溶媒に混合する場合の温度は、50—200°Cであることが好ましく、80—180°Cであることがより好ましい。この温度は用いる成分の種類によって変化する。攪拌時間は反応する成分の種類や温度にもよるが、一般に1—24時間程度である。また、多孔質化材またはその他の添加物を混合するときの温度は、反応によって組成物がゲル化するのを防ぐために、30—80°Cであることが好ましい。このとき5—90分間程度の超音波分散処理を行うことは、反応を促進させるのでより好ましい。2種以上の溶液、例えばポリアルキルシラザン化合物の溶液とアセトキシシラン化合物の溶液と、を混合してもよいが、そのときの温度条件は前記したとおりとすることが好ましい。各成分の配合、またはそれに引き続く反応は、任意の雰囲気下で行うことができるが、形成される架橋構造中に不要な酸素原子が取り込まれることを防ぐために、不活性雰囲気中、例えば窒素雰囲気中、で配合および反応を行うことが好ましい。

- [0053] また、配合成分を反応をさせた上で、溶媒を置換することもできる。
- [0054] アセトキシシラン化合物の配合量は、その触媒作用や膜強度増大の効果を効果的に得るために、前記ポリアルキルシラザン化合物の重量に対して、5重量%以上の量で用いることが好ましい。また、アセトキシシラン化合物の配合量は、ポリアルキルシラザン化合物の析出を防ぎ、組成物の相溶性を維持し、成膜したときの膜ムラを防ぐために、ポリアルキルシラザン化合物の重量に対して40重量%以下で用いることが好ましい。
- [0055] 本発明による多孔質化材の添加量は、使用する場合には、膜の多孔質化を効果的に実現するために、ポリアルキルシラザン化合物の重量に対して好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、特に好ましくは20重量%以上の添加量で用いる。一方、ボイドまたはクラックの発生による膜強度の低下を防ぐために、ポリアルキルシラザン化合物の重量に対して好ましくは50重量%以下で用いることが好ましい。

[0056] また、前記の各成分の含有量は、目的とするコーティング組成物の用途によって変化するが、十分な膜厚のシリカ質材料を形成させるために固形分重量が5重量%以上であることが好ましく、コーティング組成物の保存安定性を確保し、粘度を適切に保つために50重量%以下であることが好ましい。すなわち、一般にコーティング組成物全体に対して、固形分重量が5—50重量%にすることが好ましく、10—30重量%にすることがより好ましい。通常、固形分重量を10—30重量%とすることで、一般的に好ましい膜厚、例えば2000—8000Å、を得ることができる。

[0057] シリカ質材料の製造法

本発明によるコーティング組成物を、基板上に塗布し、または型枠や溝に充填した上で、必要に応じて乾燥させて過剰の有機溶媒を除去し、焼成することでシリカ質材料を得ることができる。本発明によるシリカ質材料を半導体装置などの電子部品に適用する場合には、通常、基板上に塗布したコーティング組成物を焼成してシリカ質材料とすることで、半導体装置上に直接シリカ質材料を形成させることが一般的である。

[0058] 基板表面に対するコーティング組成物の塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、スピンドルコート法、ディップ法、スプレー法、転写法等が挙げられる。

[0059] 基板表面に形成された塗布膜の焼成は、各種の雰囲気中で実施される。この場合の雰囲気には、乾燥空気、乾燥窒素、乾燥ヘリウム等の水蒸気を殆ど含まない雰囲気や、大気、加湿大気、加湿窒素等の水蒸気を含む雰囲気が含まれる。焼成温度は、本発明によるコーティング組成物が含有するアセトキシシラン化合物の作用によって、一般に行われる焼成温度よりも低くすることができ、一般に380°C以下、より好ましくは350°C以下、の温度で焼成される。一方、焼成を短時間で十分に行うために、焼成温度は250°C以上であることが好ましく、300°C以上であることがより好ましい。焼成時間は焼成温度や配合成分によって変化するが、一般に1分—1時間である。

[0060] 従来のアルキルシラザン化合物を用いたシリカ質材料の形成方法で必須であった、加湿工程は、本発明のコーティング組成物を用いた場合、省略することができ、それによって工程の簡略化あるいは製造コストの削減を図ることができる。しかしながら、必要に応じて加湿工程を組み合わせることもできる。本発明によるシリカ質材料の

製造法に加湿工程を組み合わせる場合には、塗布膜を基板表面に形成させた後、その膜を水蒸気含有雰囲気中で予備加熱し、次いで加湿雰囲気下で短時間(例えば3ー30分)、または大気雰囲気中で長時間(例えば、24時間)放置し、その後乾燥雰囲気中で加熱焼成することが望ましい。この場合、水蒸気含有雰囲気における水蒸気含有量は、0.1体積%以上、好ましくは1体積%以上である。このような雰囲気には、大気や、加湿大気、加湿窒素ガス等が挙げられる。一方、乾燥雰囲気における水蒸気含有量は、0.5体積%以下、好ましくは0.05体積%以下である。乾燥雰囲気としては、乾燥した空気、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等が挙げられる。予備加熱温度は一般に50ー300°Cである。

[0061] 上記焼成工程により、ポリアルキルシラザン中のSiH、SiR(R:炭化水素基)およびSiNの各結合のうちSiN結合のみが酸化されてSiO結合に転換され、未酸化のSiHおよびSiR結合を有するシリカ質膜が形成される。このように、形成されるシリカ質膜中には、SiN結合が選択的に酸化されてできたSiO結合と、未酸化のSiHおよびSiR結合を存在させることができ、これにより、低密度のシリカ質膜を得ることができる。一般的に、シリカ質膜の誘電率は、その膜密度の低下に応じて低下するが、一方、膜密度が低下すると、高誘電質物質である水の吸着が起るため、シリカ質膜を大気中に放置すると膜の誘電率が上昇するという問題を生じことがある。一方、SiHやSiR結合を含む本発明のシリカ質膜の場合には、それらの結合が撥水性を有することから、低密度でありながら水の吸着を防止することができる。従って、本発明によるシリカ質材料は水蒸気を含む大気中に放置しても、その膜の誘電率は殆んど上昇しないという大きな利点を有する。さらに、本発明のシリカ質材料は、アセトキシシラン化合物が分解し、その分解物が蒸発または昇華することにより、その密度が一段と低下し、その結果シリカ質材料の比誘電率がさらに低下することとなる。また、低密度であることから、膜の内部応力が小さく、クラックを生じにくいという利点もある。

[0062] 本発明によるシリカ質材料の他の性状を示すと、その密度は0.5ー1.6g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.8ー1.4g/cm<sup>3</sup>、そのクラック限界膜厚は1.0μm以上、好ましくは5μm以上、及びその内部応力は100MPa以下、好ましくは80MPa以下、である。また、このシリカ質材料中に含まれるSiHまたはSiR(Rは炭化水素基を表す)結合とし

て存在するSi含有基は、材料中に含まれるSi原子数に対して10—100原子%、好ましくは25—75原子%、である。また、SiN結合として存在するSi含有量は5原子%以下である。焼成後得られるシリカ質膜の厚さは、その基体表面の用途によつても異なるが、通常、0.01—5  $\mu$ m、好ましくは0.1—2  $\mu$ m、である。特に、半導体の層間絶縁膜として用いる場合には0.1—2  $\mu$ mとすることが好ましい。

[0063] 本発明によるコーティング組成物の焼成においては、特に多孔質化材を用いた場合に、シリカ質膜の内部に主に孔径0.5—3nmの微細孔が形成される。このため、非常に低い比誘電率を示す。このように本発明による多孔質シリカ質材料は、多孔質化材を用いた場合に形成される孔が極めて微細なために、優れた機械強度を有するものである。具体的には、本発明による多孔質シリカ質材料は、後述するナノインデンテーション法による弾性率として3GPa以上、場合によっては5GPa以上という多孔質シリカ質材料としては顕著に高い機械的強度を示すものである。

[0064] 従つて、CMP法による配線材料の除去工程に耐えうる機械的強度と各種耐薬品性を兼ね備えるため、ダマシン法をはじめとする最新の高集積化プロセスに適合する層間絶縁膜として使用することが可能である。

[0065] さらに、本発明によるシリカ質材料は、そのマトリックス成分であるポリアルキルシラザン化合物に由来する撥水基が焼成後に十分残存するため、水蒸気を含む大気中に放置しても、比誘電率は殆ど上昇しない。このように、本発明によれば、シリカ質材料の結合成分(SiH、SiR)による低密度化・撥水性化が達成され、さらに多孔質化材を用いた場合には、微細孔による膜全体の低密度化とが相まって2.5未満、好ましくは2.0以下、場合によっては1.6程度という極めて低い比誘電率を安定的に保持できる多孔質シリカ質材料が得られる。

[0066] 本発明によるシリカ質材料は、前記したように低密度のものであり、そのクラック限界膜厚、即ち、膜割れを起さないで製膜可能な最大膜厚が5  $\mu$ m以上という高い数値を示すという利点をも有する。従来のシリカ質膜の場合、そのクラック限界膜厚は0.5—1.5  $\mu$ m程度である。

[0067] このように、本発明によるシリカ質材料は従来のシリカ質材料に比べて、誘電率が低く、密度が低く、撥水性が高く、耐薬品性に優れ、機械的強度が高いものであり、さ

らに低誘電率を安定に保つことができるものであり、特に半導体装置における層間絶縁膜や金属膜下絶縁膜、とりわけ層間絶縁膜、に適用するのに好ましいものである。

[0068] また、本発明によるシリカ質材料は、ケイ素含有率を高くすることができる。これはアセトキシシラン化合物の配合によるものである。このようにケイ素含有率が高いことによって、本発明によるシリカ質材料はポリアルキルシラザンを用いて従来の方法により得られたシリカ質材料よりも高強度であるという特徴を有するものである。

[0069] 本発明を例を用いて説明すると以下の通りである。なお、シリカ質膜に関する諸物性の評価は最後にまとめて記載する。

### 参考例1

[0070] (ポリメチルシラザンの合成)

内容積5リットルのステンレス製タンク反応器に原料供給用のステンレスタンクを装着した。反応器内部を乾燥窒素で置換した後、原料供給用ステンレスにメチルトリクロロシラン780gを入れ、これを窒素によって反応タンクに圧送して導入した。次に、ピリジン入りの原料供給タンクを反応器に接続し、ピリジン4kgを窒素で同様に圧送し導入した。反応器の圧力を $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ に調整し、反応機内の混合液温が $-4^\circ\text{C}$ になるように温度調節を行った。そこに、搅拌しながらアンモニアを吹き込み、反応器の圧力が $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ になった時点でアンモニア供給を停止した。排気ラインをあけて反応器圧力を下げ、引き続き乾燥窒素を液相に1時間吹き込み、余剰のアンモニアを除去した。得られた生成物を加圧濾過器を用いて乾燥窒素雰囲気下で加圧濾過し、濾液3200mlを得た。エバポレーターを用いてピリジンを留去したところ、約340gのポリメチルシラザンを得た。

[0071] 得られたポリメチルシラザンの数平均分子量をクロロホルムを展開液としたガスクロマトグラフィーにより測定したところ、ポリスチレン換算で1800であった。赤外吸収スペクトル(以下、IRスペクトルという)を測定したところ、 $3350\text{cm}^{-1}$ および $1200\text{cm}^{-1}$ 付近のN-H結合に基づく吸収、 $2900\text{cm}^{-1}$ および $1250\text{cm}^{-1}$ のSi-C結合に基づく吸収、および $1020\sim820\text{cm}^{-1}$ のSi-N-Si結合に基づく吸収が認められた。

### 参考例2

[0072] (ポリメチルシラザンのみを用いたシリカ質膜の作製)

参考例1で合成したポリメチルシラザン5gを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(以下、PGMEAという)15gに導入し、乾燥窒素雰囲気下でスターラーを用いて室温で十分に溶解させた。続いてその溶液を濾過精度0.2μmのPTFEシリジンジフィルター(アドバンテック社製)で濾過した。その濾液を直径10.2cm(4インチ)、厚さ0.5mmのシリコンウェハー上にスピンドルコーターを用いて、1500rpm/20秒の条件で塗布し、さらに室温で3分間乾燥させた。そのシリコンウェハーを大気雰囲気中(23°Cにおける相対湿度40%)150°Cで3分間、ついで250°Cのホットプレート上で3分間加熱し、さらに吸湿のために24時間クリーンルーム内(23°C相対湿度40%)に放置した。放置後、乾燥窒素雰囲気中350°C/30分間焼成し、シリカ質膜を得た。

[0073] 得られたシリカ質膜のIRスペクトルは図1に示すとおりである。1050—1200cm<sup>-1</sup>付近、および450cm<sup>-1</sup>のSi—O結合に基づく吸収、1280cm<sup>-1</sup>および750cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収、2950cm<sup>-1</sup>のC—H結合に基づく吸収が認められ、3350cm<sup>-1</sup>および1200cm<sup>-1</sup>のN—H結合に基づく吸収は焼失していた。IRスペクトルをもとにして、図2に示すようなピーク分割法で、1050—1200cm<sup>-1</sup>付近のSi—O結合に基づく吸収(P1)の面積と、1280cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収(P2)の面積の比を算出したところ、(P1面積)/(P2面積)は17.0であった。

[0074] 得られたシリカ質膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.90、密度1.41g/cm<sup>3</sup>、内部応力は50MPa、クラック限界膜厚は3μm以上であった。また、得られた膜を温度23°C相対湿度50%の大気中に1週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ2.90であり、変化は認められなかった。この膜のナノインデンテーション法による弾性率は4.9GPaであった。

### 実施例 1

[0075] 参考例1で合成したポリメチルシラザンの5%キシレン溶液100gに、テトラアセトキシシラン1.65gを添加し、窒素雰囲気下で150°C30分間加熱した。この溶液をエバポレーターを用いて濃縮し、溶媒をPGMEAで置換した。このときのPGMEA量は25gであった。続いてその溶液を濾過精度0.2ミクロンのPTFEシリジンジフィルター(アドバンテック社製)で濾過した。その濾液を直径10.2cm(4インチ)、厚さ0.5mmの

シリコンウェハー上にスピンドルを用いて、1500rpm／20秒の条件で塗布し、さらに室温で3分間乾燥させた。そのシリコンウェハーを大気雰囲気中(23°Cにおける相対湿度40%)100°Cで3分間、ついで190°Cのホットプレート上で3分間加熱し、続いて、乾燥室素雰囲気中350°C／30分間焼成し、シリカ質膜を得た。

[0076] 得られたシリカ質膜のIRスペクトルは、1050～1200cm<sup>-1</sup>付近、および450cm<sup>-1</sup>のSi—O結合に基づく吸収、1280cm<sup>-1</sup>および780cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収、2980cm<sup>-1</sup>のC—H結合に基づく吸収が認められ、3350cm<sup>-1</sup>および1200cm<sup>-1</sup>のN—H結合に基づく吸収、およびテトラアセトキシシランのアセトキシ基に基づく吸収は焼失していた。IRスペクトルをもとにして、1050～1200cm<sup>-1</sup>付近のSi—O結合に基づく吸収(P1)の面積と、1280cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収(P2)の面積の比を算出したところ、(P1面積)／(P2面積)は22.4であった。

[0077] 得られたシリカ質膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.81、密度1.39g/cm<sup>3</sup>、内部応力は64MPa、クラック限界膜厚は2μm以上であった。本例では多孔質化材を用いていないにも関わらず膜密度が低くなっているが、添加したテトラアセトキシシランのアセトキシ基やシリカ成分の一部が焼成中に飛散して、わずかに低密度化したためと予想される。

[0078] また、得られた膜を温度23°C相対湿度50%の大気中に1週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ2.86であり、わずかに上昇したが、実用上問題のないレベルであった。この膜のナノインデンテーション法による弾性率は6.2GPaであった。

## 実施例 2

[0079] 参考例1で合成したポリメチルシラザンの5%キシレン溶液100gに、テトラアセトキシシラン1.25gを添加し、窒素雰囲気下で150°C30分間加熱した。この溶液をエバポレーターを用いて濃縮し、溶媒をPGMEAで置換した。このときのPGMEA量は9.5gであった。さらにヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル末端シリコーン(Gelest社製MCR-C13(商品名))を3.2g投入し、窒素雰囲気下で80°C3時間加熱した。この混合物の質量を測定したところ98gであったので、エバポレーターを用いて濃縮し、溶媒であるPGMEAを約31g蒸発させて固形分約15%のPGMEA溶液を得た。続いてその溶液を濾過精度0.2ミクロンのPTFEシンジフィルター(アドバンテック

社製)で濾過した。その濾液を直径10. 2cm(4インチ)、厚さ0. 5mmのシリコンウェハー上にスピンドルコーターを用いて、1500rpm／20秒の条件で塗布し、さらに室温で3分間乾燥させた。そのシリコンウェハーを大気雰囲気中(23°Cにおける相対湿度40%)100°Cで3分間、ついで190°Cのホットプレート上で3分間加熱し、続いて、乾燥室を雰囲気中350°C／30分間焼成し、シリカ質膜を得た。

[0080] 得られたシリカ質膜のIRスペクトルは、1020—1200cm<sup>-1</sup>付近、および450cm<sup>-1</sup>のSi—O結合に基づく吸収、1280cm<sup>-1</sup>および780cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収、2980cm<sup>-1</sup>のC—H結合に基づく吸収が認められ、3350cm<sup>-1</sup>および1200cm<sup>-1</sup>のN—H結合に基づく吸収、およびヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル末端シリコンに基づく吸収、テトラアセトキシシランに基づく吸収は焼失していた。IRスペクトルをもとにして、1020—1200cm<sup>-1</sup>付近のSi—O結合に基づく吸収(P1)の面積と、1280cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収(P2)の面積の比を算出したところ、(P1面積)/(P2面積)は22. 7であり、参考例2で得られたシリカ質膜と比較して、Si—O結合による吸収が大きかった。これはテトラアセトキシシランの分解物によるSi—O結合が生成した膜中に組み込まれたためと考えられる。

[0081] 得られたシリカ質膜の評価を行ったところ、比誘電率は2. 24、密度1. 29g/cm<sup>3</sup>、内部応力は51MPa、クラック限界膜厚は3μm以上であった。また、得られた膜を温度23°C相対湿度50%の大気中に1週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ2. 27であり、わずかに上昇したが、実用上問題のないレベルであった。

[0082] この膜のナノインデンテーション法による弾性率は5. 2GPaであった。さらにシリカ質膜の孔径をX線散漫散乱法により測定したところ、平均孔径は18Åであった。

### 実施例 3

[0083] テトラアセトキシシランの代わりにメチルトリニアセトキシシランを用いた以外は、実施例2と同様にして、シリカ質膜を得た。得られた膜のIRスペクトルを測定したところ、ピークの位置は実施例と全く同じであった。すなわち、1020—1200cm<sup>-1</sup>付近、および450cm<sup>-1</sup>のSi—O結合に基づく吸収、1280cm<sup>-1</sup>および780cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収、2980cm<sup>-1</sup>のC—H結合に基づく吸収が認められ、3350cm<sup>-1</sup>および1200cm<sup>-1</sup>のN—H結合に基づく吸収、およびヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル

末端シリコーンに基づく吸収、メチルトリアセトキシシランに基づく吸収は焼失していた。IRスペクトルをもとにして、1020—1200cm<sup>-1</sup>付近のSi—O結合に基づく吸収(P1)の面積と、1280cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収(P2)の面積の比を算出したところ、(P1面積)/(P2面積)は20.6であった。

[0084] 得られたシリカ質膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.30、密度1.21g/cm<sup>3</sup>、内部応力は46MPa、クラック限界膜厚は3μm以上であった。また、得られた膜を温度23°C相対湿度50%の大気中に1週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ2.22であり、わずかに上昇したが、実用上問題のないレベルであった。

[0085] この膜のナノインデンテーション法による弾性率は5.1GPaであった。さらにシリカ質膜の孔径をX線散漫散乱法により測定したところ、平均孔径は19Åであった。

#### 実施例 4

[0086] ヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル末端シリコーンの代わりに数平均分子量が550のポリエチレングリコールメチルエーテルを用いた以外は、実施例2と同様にして、シリカ質膜を得た。得られた膜のIRスペクトルを測定したところ、1030—1200cm<sup>-1</sup>付近、および450cm<sup>-1</sup>のSi—O結合に基づく吸収、1270cm<sup>-1</sup>および780cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収、2980cm<sup>-1</sup>のC—H結合に基づく吸収が認められ、3350cm<sup>-1</sup>および1200cm<sup>-1</sup>のN—H結合に基づく吸収、およびポリエチレングリコールメチルエーテルに基づく吸収、テトラアセトキシシランに基づく吸収は焼失していた。IRスペクトルをもとにして、1030—1200cm<sup>-1</sup>付近のSi—O結合に基づく吸収(P1)の面積と、1280cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収(P2)の面積の比を算出したところ、(P1面積)/(P2面積)は21.9であった。

[0087] 得られたシリカ質膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.35、密度1.30g/cm<sup>3</sup>、内部応力は59MPa、クラック限界膜厚は3μm以上であった。また、得られた膜を温度23°C相対湿度50%の大気中に1週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ2.38であり、わずかに上昇したが、実用上問題のないレベルであった。

[0088] この膜のナノインデンテーション法による弾性率は5.3GPaであった。さらにシリカ質膜の孔径をX線散漫散乱法により測定したところ、平均孔径は19Åであった。

#### 実施例 5

[0089] テトラアセトキシシランの添加量を1.65gに、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル末端シリコーンの添加量を1.65gに、それぞれ変更したほかは実施例1と同様にしてシリカ質膜を得た。得られた膜のIRスペクトルを測定したところ、1040～1200cm<sup>-1</sup>付近、および460cm<sup>-1</sup>のSi—O結合に基づく吸収、1250cm<sup>-1</sup>および750cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収、2980cm<sup>-1</sup>のC—H結合に基づく吸収が認められ、3350cm<sup>-1</sup>および1200cm<sup>-1</sup>のN—H結合に基づく吸収、およびヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル末端シリコーンに基づく吸収、メチルトリアセトキシシランに基づく吸収は焼失していた。IRスペクトルをもとにして、1040～1200cm<sup>-1</sup>付近のSi—O結合に基づく吸収(P1)の面積と、1280cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収(P2)の面積の比を算出したところ、(P1面積)/(P2面積)は23.1であった。

[0090] 得られたシリカ質膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.52、密度1.37g/cm<sup>3</sup>、内部応力は62MPa、クラック限界膜厚は3μm以上であった。また、得られた膜を温度23°C相対湿度50%の大気中に1週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ2.53であり、わずかに上昇したが、実用上問題のないレベルであった。

[0091] この膜のナノインデンテーション法による弾性率は5.5GPaであった。

## 実施例 6

[0092] 組成物を焼成する際の温度を350°Cから400°Cに変更した以外は、実施例1と同様にしてシリカ質膜を得た。得られた膜のIRスペクトルのピーク位置は実施例1で得られたシリカ質膜とほとんど変化が無く、1050～1200cm<sup>-1</sup>付近のSi—O結合に基づく吸収(P1)の面積と、1280cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収(P2)の面積の比を算出したところ、(P1面積)/(P2面積)は17.0であった。

[0093] 得られたシリカ質膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.21、密度1.31g/cm<sup>3</sup>、内部応力は54MPa、クラック限界膜厚は3μm以上であった。また、得られた膜を温度23°C相対湿度50%の大気中に1週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ2.25であり、わずかに上昇したが、実用上問題のないレベルであった。

[0094] この膜のナノインデンテーション法による弾性率は5.0GPaであった。さらにシリカ質膜の孔径をX線散漫散乱法により測定したところ、平均孔径は18Åであった。

[0095] 本例と実施例1とを比較すると、本発明による組成物を用いれば、従来400°C以上

で行っていた焼成温度を350°Cに下げてもほとんど変わらない物性のシリカ質膜を得ることができる。すなわち、コーティング組成物を加熱する温度を下げるによつて、サーマルレバジエットを下げたうえで、従来の方法によるものと同等の性能を達成することができる。さらには、エネルギー消費を抑えて製造コストの低減を図ることもできる。

### 比較例1

[0096] アセトキシシラン化合物を添加しない場合について調べた。すなわち、参考例1で合成したポリメチルシラザンの5%キシレン溶液100gを、窒素雰囲気下で150°C30分間加熱した。この溶液をエバポレーターを用いて濃縮し、溶媒をPGMEAで置換した。このときのPGMEA量は95gであった。さらにヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル末端シリコーン(Gelest社製MCR-C13(商品名))を3.2g投入し、窒素雰囲気下で80°C3時間加熱した。この混合物の質量を測定したところ95gであったので、エバポレーターを用いて濃縮し、溶媒であるPGMEAを約10g蒸発させて固体分約15%のPGMEA溶液を得た。続いてその溶液を濾過精度0.2ミクロンのPTFEシリジフィルター(アドバンテック社製)で濾過した。その濾液を直径10.2cm(4インチ)、厚さ0.5mmのシリコンウェハー上にスピンドルを用いて、1500rpm/20秒の条件で塗布し、吸湿のために24時間クリーンルーム内(23°C相対湿度40%)に放置した(加湿工程)。そのシリコンウェハーを大気雰囲気中(23°Cにおける相対湿度40%)100°Cで3分間、ついで190°Cのホットプレート上で3分間加熱し、続いて、乾燥窒素雰囲気中350°C/30分間焼成し、シリカ質膜を得た。

[0097] 得られたシリカ質膜のIRスペクトルは、1020~1200cm<sup>-1</sup>付近、および450cm<sup>-1</sup>のSi—O結合に基づく吸収、1280cm<sup>-1</sup>および780cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収、2980cm<sup>-1</sup>のC—H結合に基づく吸収が認められ、3350cm<sup>-1</sup>および1200cm<sup>-1</sup>のN—H結合に基づく吸収、およびヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル末端シリコーンに基づく吸収は焼失していた。IRスペクトルをもとにして、1020~1200cm<sup>-1</sup>付近のSi—O結合に基づく吸収(P1)の面積と、1280cm<sup>-1</sup>のSi—C結合に基づく吸収(P2)の面積の比を算出したところ、(P1面積)/(P2面積)は17.4であった。

[0098] 得られたシリカ質膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.64、密度1.15g/cm<sup>3</sup>、

内部応力は38MPa、クラック限界膜厚は3  $\mu$  m以上であった。また、得られた膜を温度23°C相対湿度50%の大気中に1週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ2.64であり、変化がなかった。

[0099] この膜のナノインデンテーション法による弾性率は4.2GPaであった。

## 比較例2

[0100] アセトキシシラン化合物を添加せず、かつ加湿工程を省略した場合について調べた。すなわち、比較例1と同様にして溶液を調製し、濾過した後、その濾液を直径10.2cm(4インチ)、厚さ0.5mmのシリコンウェハー上にスピンドルコーターを用いて、1500rpm/20秒の条件で塗布し、さらに室温で3分間乾燥させた。そのシリコンウェハーを大気雰囲気中(23°Cにおける相対湿度40%)100°Cで3分間、ついで190°Cのホットプレート上で3分間加熱し、続いて、乾燥室素雰囲気中350°C/30分間焼成し、シリカ質膜を得た。

[0101] 得られたシリカ質膜のIRスペクトルは、1020~1200cm<sup>-1</sup>付近、および450cm<sup>-1</sup>のSi-O結合に基づく吸収、1280cm<sup>-1</sup>および780cm<sup>-1</sup>のSi-C結合に基づく吸収、2980cm<sup>-1</sup>のC-H結合に基づく吸収、3350cm<sup>-1</sup>および1200cm<sup>-1</sup>のN-H結合に基づく吸収、920cm<sup>-1</sup>および3700cm<sup>-1</sup>付近のプロードなSi-OH結合に基づく吸収が認められ、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル末端シリコーンに基づく吸収は焼失していた。

[0102] 得られたシリカ質膜の評価を行ったところ、焼成直後の比誘電率は3.65であったが、大気雰囲気中(温度25°C相対湿度40%)で3時間放置後には4.5を越え、著しい吸湿が起こっていることがわかった。

[0103] [シリカ質膜物性の評価方法]

### 比誘電率

パイレックス(登録商標:ダウ・コーニング社製)ガラス板(厚さ1mm、大きさ50mm×50mm)を中性洗剤、希NaOH水溶液、希H<sub>2</sub>HO<sub>4</sub>水溶液の順番でよく洗浄し、乾燥させる。このガラス板の全面に真空蒸着法でアルミニウム膜を形成させる(厚さ:0.2  $\mu$  m)。このガラス板に試料組成物溶液をスピンドルコート法で塗布して成膜した後、電極を信号取り出すためにガラス板の四隅を綿棒でこすって膜を除去する(3mm×3

mm)。続いて、各例の方法に従ってシリカ質膜に転化させる。得られるシリカ質膜にステンレス製のマスクを被せて真空蒸着法でアルミニウム膜を形成させる。パターンは、2mm×2mmの正方形で厚さを2μmとしたものを18個とする。キャパシタンス測定は、4192ALFインピーダンスアナライザー(横河・キューレット・パックカード社製)を用いて、100kHzで測定する。また、膜厚の測定にはM-44型分光エリプソメーター(J. A. Woolam社製)を用いる。比誘電率は18個のパターンすべてについて、下式により計算した値を平均したものを採用する。

$$(比誘電率) = (キャパシタンス[pF]) \times (膜厚[\mu m]) / 35.4$$

#### [0104] 膜密度

直径10.16cm(4インチ)、厚さ0.5mmのシリコンウェハーの重量を電子天秤で測定する。これに試料組成物溶液をスピンドル法で塗布して成膜し、各例の方法に従ってシリカ質膜に転化させ、再び膜付きのシリコンウェハーの重量を電子天秤で測定する。膜重量は、成膜前後のウェハーの重量差とする。膜厚は、M-44型分光エリプソメーター(J. A. Woolam社製)で測定する。膜密度は下式に従って計算する。

$$(膜密度[g/cm^3]) = (膜重量[g]) / (膜厚[\mu m]) / 0.008$$

#### [0105] 内部応力

直径20.32cm(8インチ)、厚さ1mmのシリコンウェハーのそりをFLX-2320型レーザー内部応力測定器(Tencor社製)に入力する。さらに、このシリコンウェハーに試料組成物溶液をスピンドル法で塗布して成膜し、各例の方法に従ってシリカ質膜に転化させ、室温(23°C)に戻した後、再び前記レーザー内部応力測定器で内部応力を測定する。なお、膜厚は、M-44型分光エリプソメーター(J. A. Woolam社製)で測定する。

#### [0106] クラック限界膜厚

直径10.16cm(4インチ)、厚さ0.5mmのシリコンウェハーに試料組成物溶液をスピンドル法で塗布して成膜し、各例の方法に従ってシリカ質膜に転化させる。塗布の際に試料組成物溶液の固形分濃度またはスピンドルの回転数を調整して、膜厚を約0.5μmから約5μmの範囲で変化させた試料を作製する。焼成後の膜表面を顕微鏡観察(120倍)し、各試料のクラックの有無を調べ、クラック発生のない最大

膜厚をクラック限界膜厚とする。

[0107] 弾性率(ナノインデンテーション法)

直径20. 32cm(8インチ)、厚さ1mmのシリコンウェハーに試料組成物溶液をスピノート法で塗布して成膜し、各例の方法に従ってシリカ質膜に転化させる。得られるシリカ質膜について、薄膜用機械的特性評価システム(米国MTSシステムズ社製 Nano Indenter DCM)により弾性率を測定する。

[0108] 孔径測定

直径20. 32cm(8インチ)、厚さ1mmのシリコンウェハーに試料組成物溶液をスピノート法で塗布して成膜し、各例の方法に従ってシリカ質膜に転化させる。得られるシリカ質膜について、ATX-G型表面構造評価用多機能X線回折装置(理学電気株式会社製)を用いて、X線散漫散乱法によって孔径を測定する。

### 産業上の利用可能性

[0109] 本発明は、安定した低誘電率と、最新の微細配線プロセスに耐えうる機械的強度及び各種の耐薬品性とをバランスよく兼ね備えたシリカ質材料を提供するものである。本発明によるシリカ質材料を半導体装置の層間絶縁膜または金属膜下絶縁膜として使用することにより、集積回路のさらなる高集積化、多層化が可能となる。

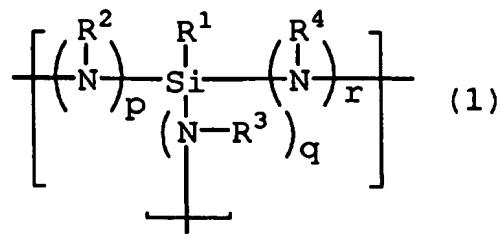
[0110] 本発明によるシリカ質材料は、上記したように、層間絶縁膜にも金属膜下絶縁膜にも用いることができるが、本発明によるコーティング組成物に多孔質化材を含ませた場合には、得られるシリカ質材料に形成される微細孔が増加してさらに誘電率が低くなるのり、層間絶縁膜に特に好ましいシリカ質材料となる。

[0111] また、電子材料の他、本発明のコーティング組成物を用いることにより、金属やセラミックス、木材等の各種の材料の固体表面に対してシリカ質膜を形成することもできる。本発明によれば、シリカ質膜を表面に形成した金属基板(シリコン、SUS、タンゲステン、鉄、銅、亜鉛、真ちゅう、アルミニウム等)や、シリカ質膜を表面に形成したセラミックス基板(シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル等の金属酸化物の他、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化チタン等の金属窒化物、炭化珪素等)が提供される。

## 請求の範囲

- [1] ポリアルキルシラザン化合物、アセトキシシラン化合物、および有機溶媒を含んでなることを特徴とする、コーティング組成物。
- [2] 多孔質化剤をさらに含んでなる、請求項1に記載のコーティング組成物。
- [3] 前記多孔質化剤が、シロキシ含有ポリエチレンオキサイド化合物、またはシロキシ含有ポリエチレンオキサイド化合物をモノマー単位として含む共重合体である、請求項2に記載のコーティング組成物。
- [4] 前記ポリアルキルシラザン化合物が、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含んでなる、請求項1～3のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

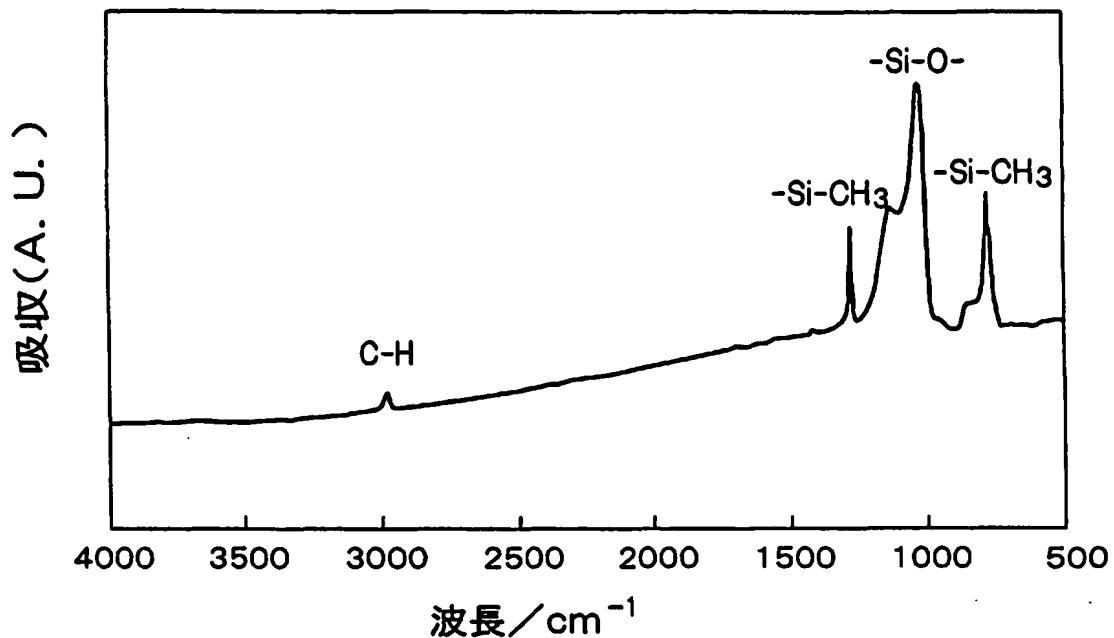
[化1]



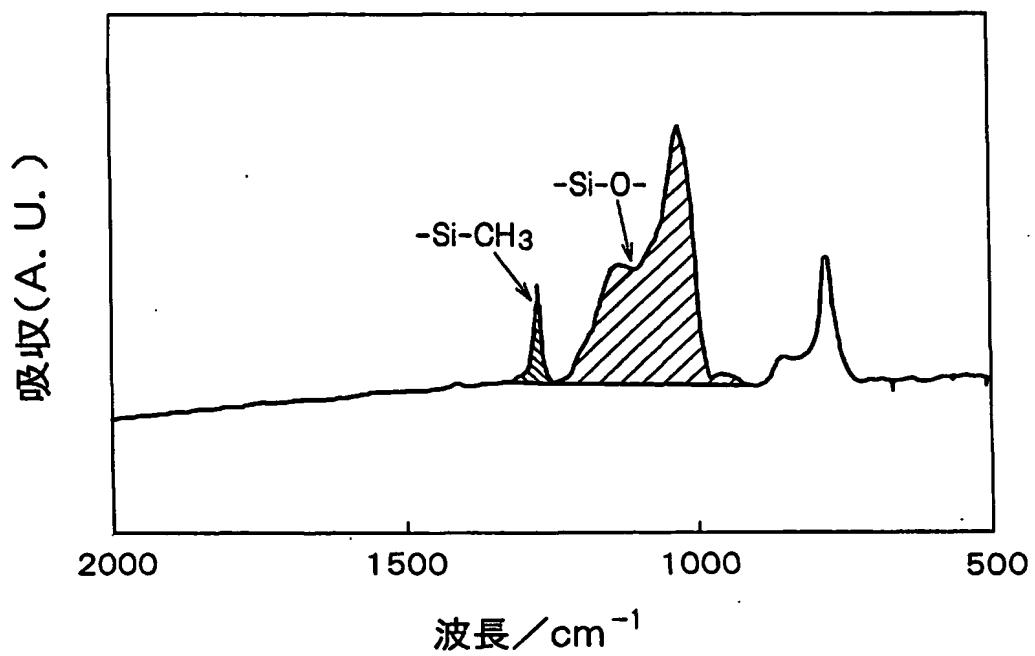
(上記式中、R<sup>1</sup>は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表すが、化合物全体のすべてのR<sup>1</sup>が同時に水素であることはなく、R<sup>2</sup>～R<sup>4</sup>は、各々独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表すが、R<sup>2</sup>～R<sup>4</sup>のすべてが同時に水素であることはなく、p、q、およびrは、それぞれ0または1であり、0≤p+q+r≤3である。)

- [5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のコーティング組成物を、基板上に塗布し、あるいは型枠または溝に充填し、さらに焼成することにより形成されたことを特徴とする、シリカ質材料。
- [6] 請求項5に記載のシリカ質材料を層間絶縁膜として含むことを特徴とする、半導体装置。
- [7] 請求項1～4のいずれか1項に記載のコーティング組成物を350℃以下の温度で、1～60分間加熱することを特徴とする、シリカ質材料の製造法。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011135

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C09D183/16, C09D171/00, C09D183/04, C01B33/12, H01L21/312

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C09D1/00-C09D201/10, C01B33/12-C01B33/193, H01L21/312-H01L32,  
H01L21/47-H01L21/475

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN), WPI/L (QUESTEL)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-51271 A (Dow Corning Corp.), 20 February, 1996 (20.02.96), Claims; Par. No. [0021] & EP 675537 A2 & US 5436083 A	1,2,5,6,7
Y		4
A		3
X	JP 9-107171 A (Dow Corning Corp.), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims; Par. No. [0023] & EP 749155 A2	1,2,5,6,7
Y		4
A		3
Y	JP 2002-75982 A (Clariant (Japan) Kabushiki Kaisha); 15 March, 2002 (15.03.02), Claims; Par. No. [0033] & WO 02/19410 A1 & EP 1321974 A1 & US 2004/0028828 A1	1,2,4,5,6,7
A		3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 October, 2004 (25.10.04)Date of mailing of the international search report  
16 November, 2004 (16.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/011135

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-138107 A (Petroleum Energy Center (PEC)), 31 May, 1989 (31.05.89), Claims; pages 5, 6	1, 2, 4, 5, 6, 7
A	& EP 304239 A1 & JP 1-203429 A	3 & US 4975512 A & JP 1-203430 A

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int C17 C09D183/16, C09D171/00, C09D183/04,  
C01B33/12, H01L21/312

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int C17 C09D1/00-C09D201/10, C01B33/12-C01B33/193,  
H01L21/312-H01L32, H01L21/47-H01L21/475

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922年-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971年-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994年-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996年-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), REGISTRY(STN), WPI/L(QUESTEL),

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-51271 A(ダウ・コーニング・コーポレーション),1996.02.20, [特許請求の範囲],[0021]	1,2,5,6,7
Y		4
A	&EP 675537 A2 &US 5436083 A	3
X	JP 9-107171 A(ダウ・コーニング・コーポレーション),1997.04.22, [特許請求の範囲],[0023]	1,2,5,6,7
Y		4
A	&EP 749155 A2	3
Y	JP 2002-75982 A(クラリアント ジャパン 株式会社),2002.03.15, [特許請求の範囲],[0033]	1,2,4,5,6,7,
A	&WO 02/19410 A1 &EP 1321974 A1 &US 2004/0028828 A1	3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25. 10. 2004

## 国際調査報告の発送日

16.11.2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

安藤 三連セ

4V 9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 1-138107 A(財団法人石油産業活性化センター),1989.05.31, 特許請求の範囲,5頁,6頁 &EP 304239 A1 &US 4975512 A &JP 1-203429 A &JP 1-203430 A	1,2,4,5,6,7, 3